

La spectrométrie dans le proche infrarouge

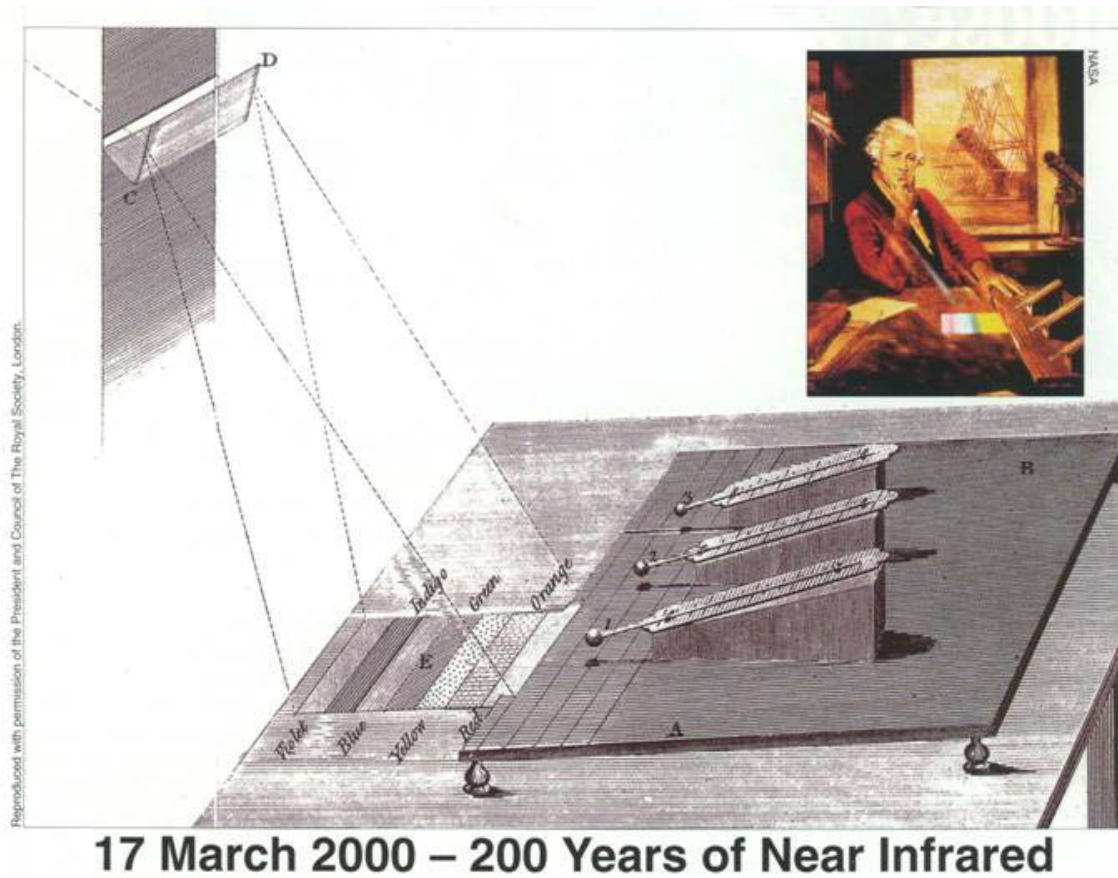
Présentation générale

Théorie, principes et applications

F. Davrieux, D. Bastianelli et L. Thuriès
CIRAD

Un peu d'histoire: le grand père du PIR ...

L'expérience des thermomètres William Herschel en 1800



Au-delà de la couleur rouge visible... il existe un rayonnement

La spectrométrie PIR : Une découverte « récente » très utile en agriculture et agroalimentaire pour le contrôle qualité des matières premières et des produits transformés

40 ans après les premiers travaux de Karl Norris, le précurseur, la spectrométrie proche infrarouge (SPIR) ou Near infrared (NIR) est utilisée comme référence pour les transactions commerciales (céréales) et en analyse de routine (céréales, café...), en mesure en ligne (beurre, fruits), embarquée sur moissonneuse-batteuse (cartographie des protéines) .

La SPIR ouvre la porte à du screening (OGM), à l'authentification d'échantillons (origines, variétés...) et à la vision de l'invisible (vision PIR)

Pourquoi ?

Et comment ?

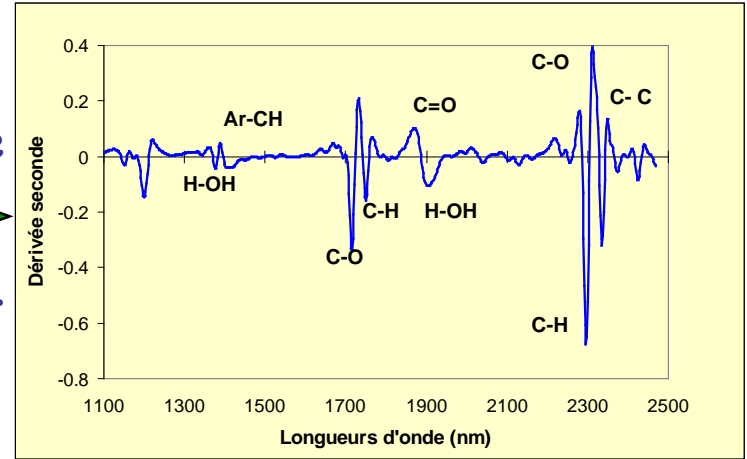
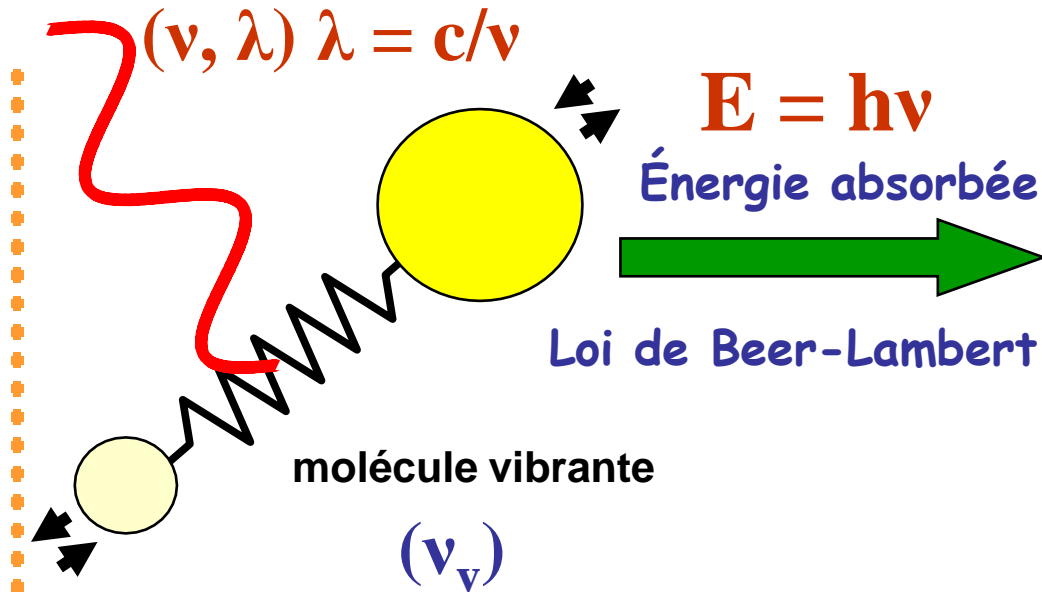
Pourquoi ... ?

- ✓ permet d'accéder à la composition des produits : dosages quantitatifs
- ✓ permet d'identifier un produit en fonction de son empreinte spectrale : dosages qualitatifs
- ✓ pas de préparation d'échantillon, multiprésentation (liquide, solide, poudres...)
- ✓ ne nécessite pas l'utilisation de solvant ou de gaz
- ✓ non destructive (l'échantillon est inchangé)
- ✓ rapide (de quelques secondes à 2 minutes)
- ✓ utilisable en ligne
- ✓ coût d'analyses réduit (consommables, temps...)
- ✓ applicable en analyse de routine sans compétence spécifique

Comment...? : Théorie de l'interaction

- Une molécule a des états énergétiques quantifiés (mécanique quantique)
- L'énergie d'une molécule provient des électrons et des déplacements des noyaux
- La SPIR est la mesure de l'absorption (longueur d'onde et intensité) de la lumière proche infrarouge par un échantillon.
- Le principe de la technique repose sur les propriétés vibrationnelles des molécules et leurs interactions avec la lumière.

Comment...? : Théorie de l'interaction

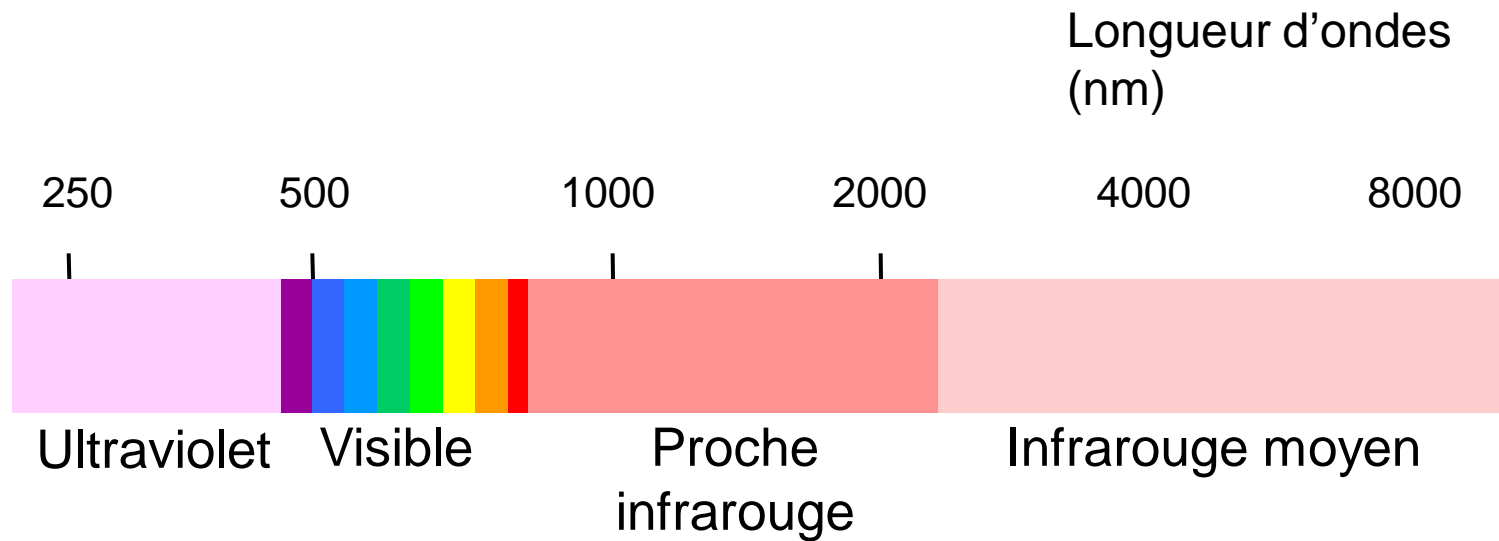


Empreinte spectrale

Il y a absorption de l'énergie lumineuse quand la fréquence de la radiation qui vient frapper la liaison est égale à la fréquence de vibration de cette liaison.

On peut donc relier une longueur d'onde à une liaison donnée ex 1900 nm et H-OH de la molécule d'eau.

Les différentes zones du spectre lumineux

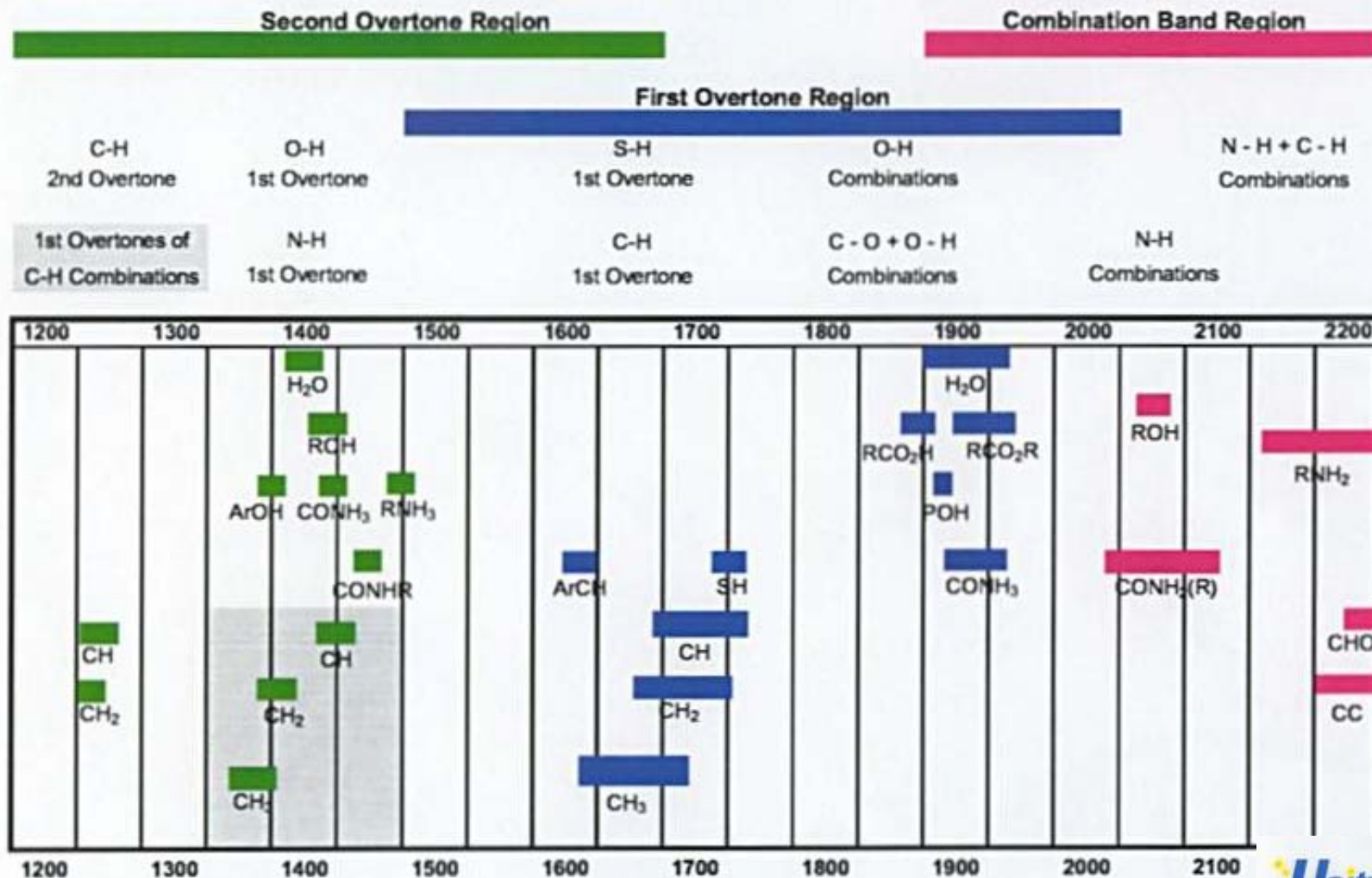


- La SPIR s'intéresse aux molécules organiques, constituées d'atomes de Carbone, d'Oxygène, d'Hydrogène, d'Azote, ..., reliés entre eux par des liaisons chimiques covalentes.

La **quantité** d'énergie lumineuse (photons) absorbée suit la loi de Beer-Lambert : absorbance est **proportionnelle** à la **concentration** du constituant.

- Elle **ne dose pas directement** un constituant (eau, protéines, matières grasses, glucides, fibres...), mais **quantifie** le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant (O-H pour l'eau, N-H pour les protéines, C-H pour les matières grasses, ...).
- Dans la pratique, ces constituants se retrouvent ensemble et le spectre d'un échantillon est la somme de toutes les absorptions élémentaires.

NIR Absorptions in the 1200-2200 nm Range



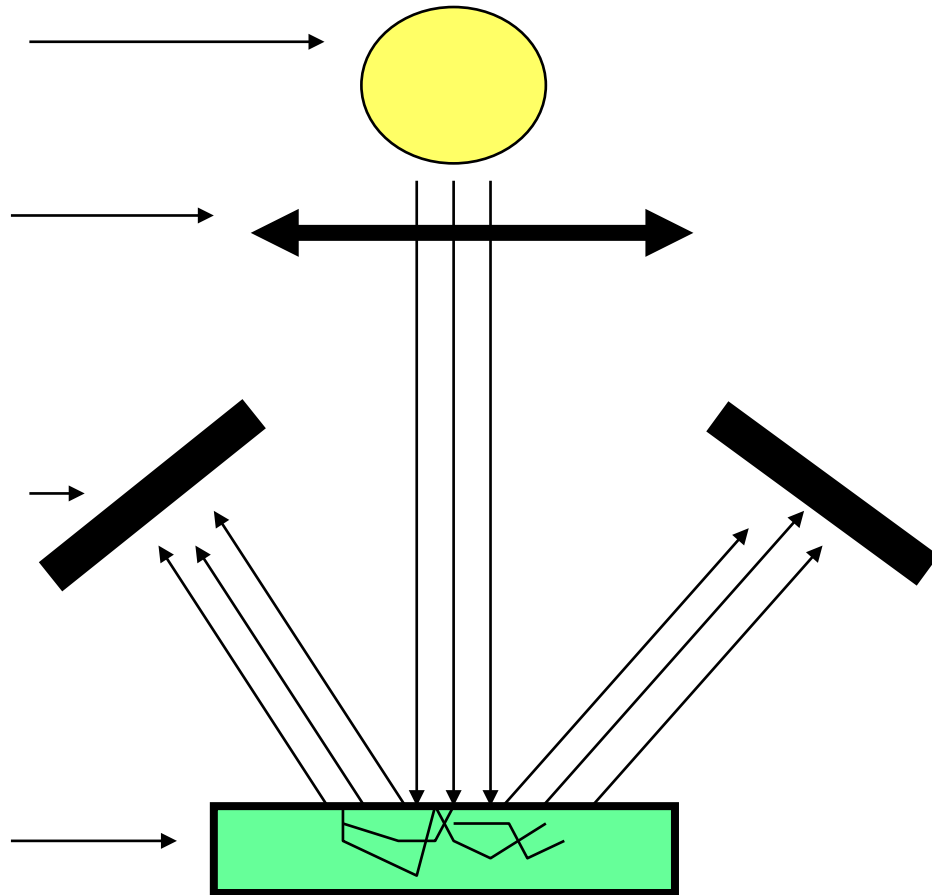
Principe de la spectroscopie proche infrarouge

**Source
lumineuse**

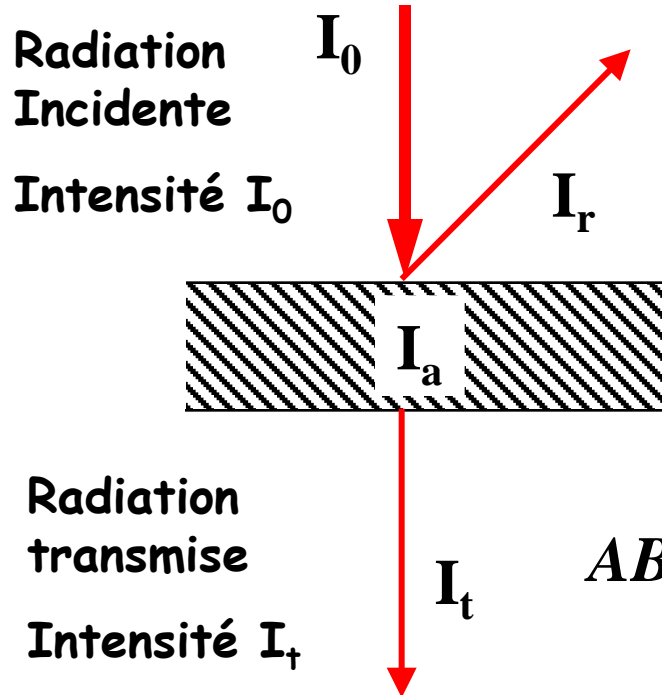
**Dispositif de
sélection
des longueurs
d'onde**

**Capteurs
photosensibles**

Echantillon



Loi de Beer – Lambert : $A_\lambda = \epsilon Cl$



REFLECTION

$$R = \frac{I_r}{I_0}$$

TRANSMISSION

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

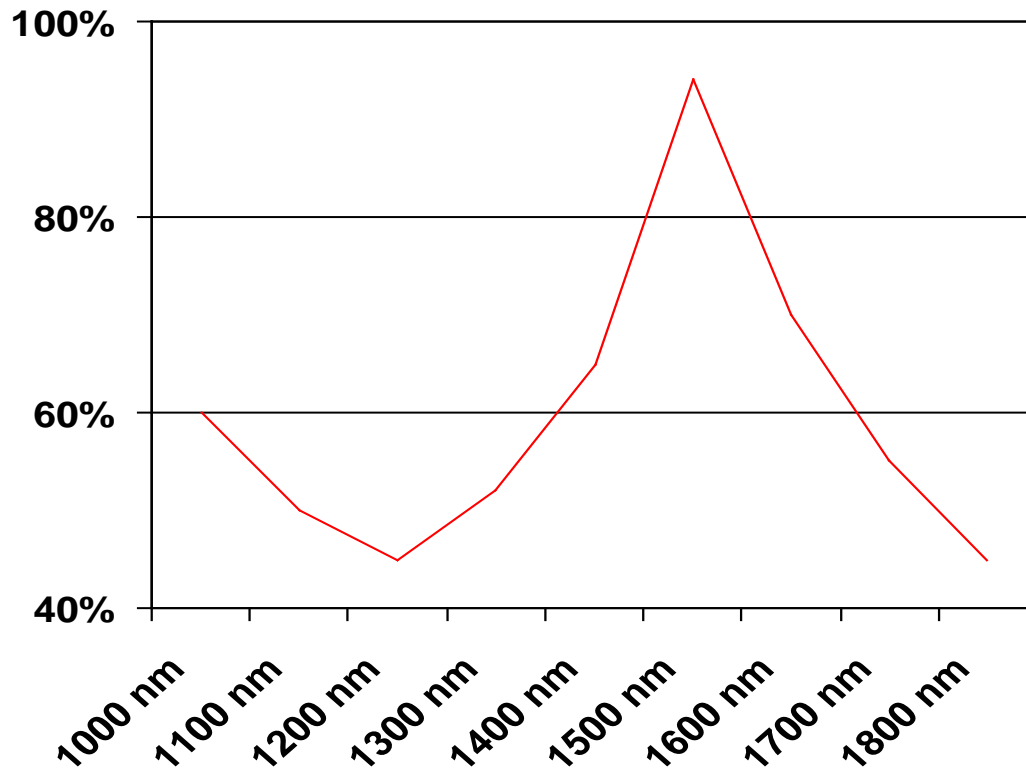
ABSORBANCE ou DENSITE OPTIQUE

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{R}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{T}\right)$$

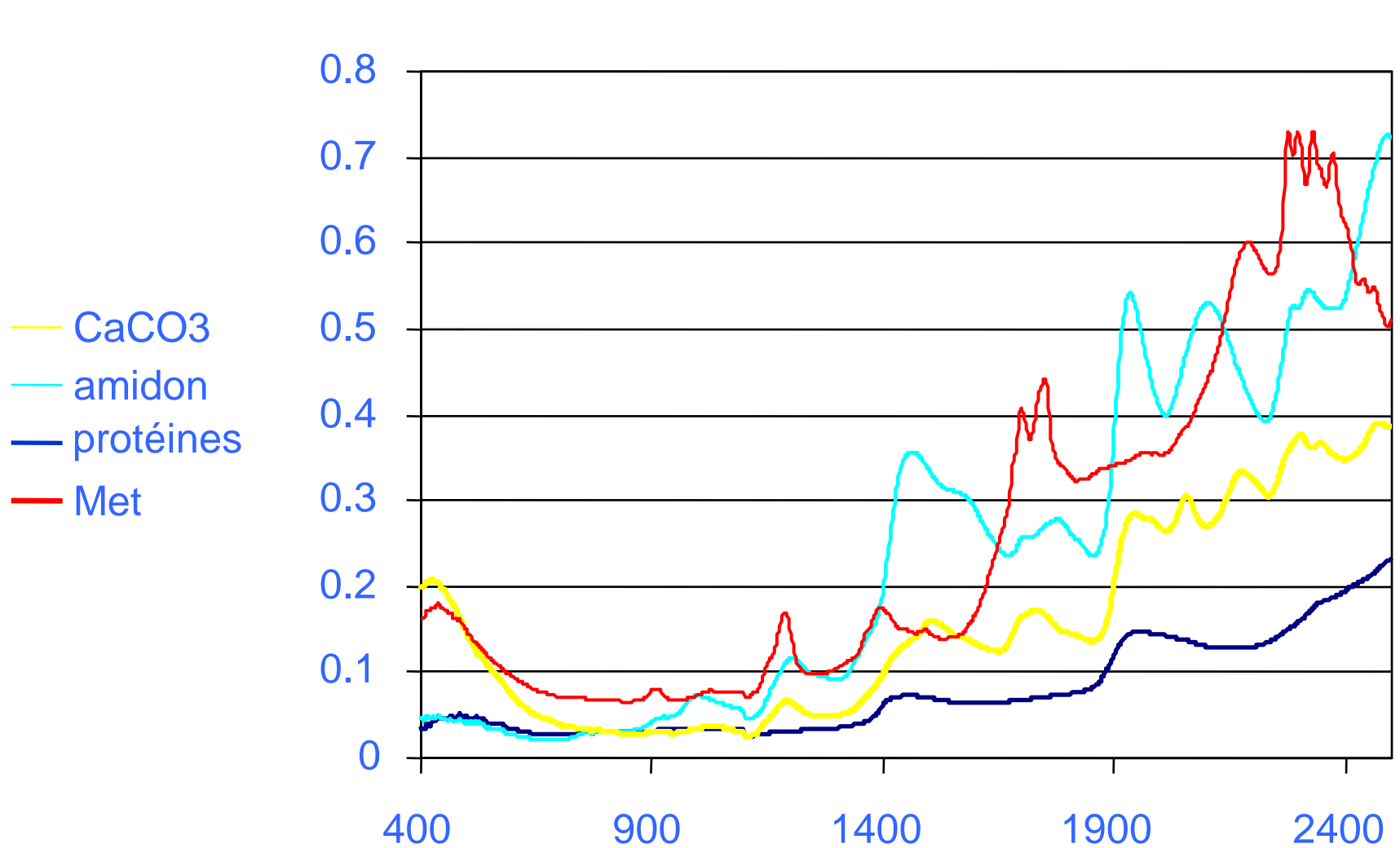
La mesure de I_t or I_r permet de mesurer l'absorbance qui est proportionnelle au nombre de molécules de l'analyte, et donc proportionnelle à la concentration du constituant.

Ex: Un spectre avec 9 λ

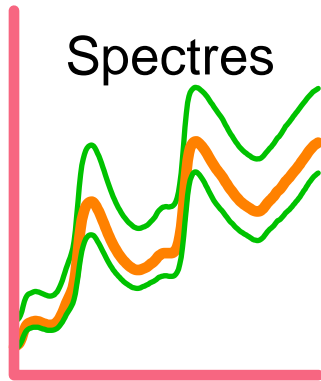
λ	1000 nm	1100 nm	1200 nm	1300 nm	1400 nm	1500 nm	1600 nm	1700 nm	1800 nm
Ech.1	60%	50%	45%	52%	65%	94%	70%	55%	45%



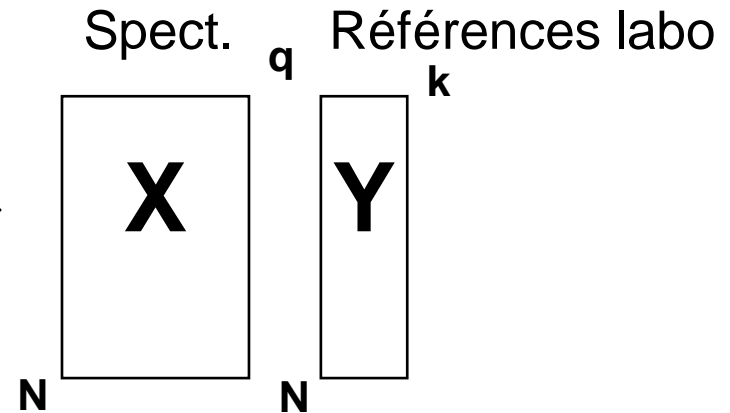
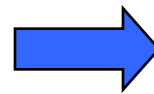
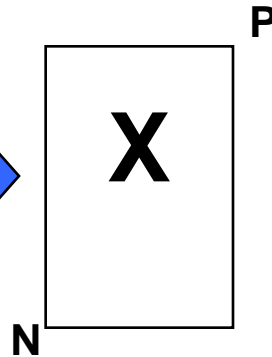
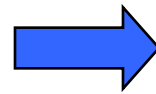
Absorption de produits purs



Développer un modèle SPIR



Acquisition des spectres
Matrice de données spectrales
Contrôle population spectrale.

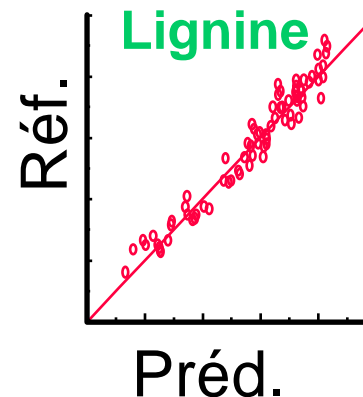


Développement d'étalonnage
régressions: MLR, PLS, Nneuron..



$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + \dots b_iX_i + b_pX_p$$

Validation du modèle
Maintenance de la base



$$SEP = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}}$$

Les instruments et leurs utilisations

- Sources lumineuses

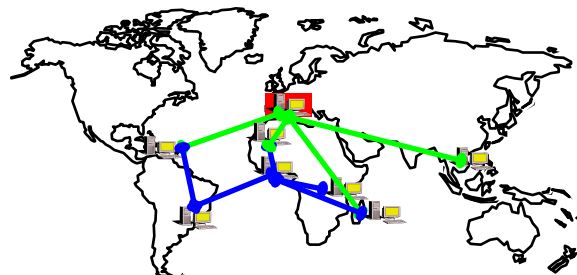
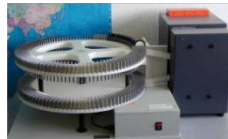
- Appareils à filtres (filtres tournants, filtres optiques interférentiels) : Séquentiels / non dispersifs
- Systèmes à monochromateur (réseau fixe, réseau tournant) : Séquentiels / dispersifs
- Diodes lumineuses
- FT-IR (interféromètre de Michelson) : Multiplexé / non dispersif

- Détection

- 1 détecteur (séquentiel)
- Barrette de diodes photosensibles
- Camera CCD

- Utilisation

- Laboratoire
 - Produits homogènes
 - Produits hétérogènes
- Terrain
 - Portables
 - Embarqués
- En réseau



Exemples d'utilisation

- Détection de farines de viande dans des aliments pour animaux
- Détection de contrefaçons de cigares cubains
- Identification des molécules en industrie pharmaceutique
- Contamination des poulets en abattoir
- Tri des déchets issus du tri sélectif
- Analyse en routine de la qualité du blé (1000 NIT en France)
- Mesure de paramètres non directement observables (fèces d'animaux sauvages)
- Estimation de la maturité des pommes, du raisin au champ
- Protocoles expérimentaux de grande envergure
- Monitoring de la fermentation des yoghourts en temps réel
- Dosage de progestérone dans le plasma chez la vache
- Cartographie de la teneur en protéine des blés au champ
- Authentification de l'origine de cafés verts
- Taux de matières grasses dans le saumon fumé
- Qualification des fertilisants organiques

Contraintes et limites :

- Nécessité d' une méthode de référence
- Calibration spécifique par produit et constituant
- Nécessite d' établir des bases spectrales robustes
- Inadaptée au dosage de traces et de résidus
- Pas de réponse aux composés minéraux...en principe
- Assurer la pérennité des bases et leur transfert entre instruments :
standardisation & suivi des bases (spectres + référence)

Avantages de la technique PIR

- rapidité (de quelques ms à 1mn)
- précision
- facilité de mise en œuvre
- non destructive
- non polluante
- multicritères : quantitatif et qualitatif
- possibilité de traiter un grand nombre d' échantillons
- échantillons sous différentes formes
- analyses en laboratoire, *on line*, sur le terrain
- possibilité de mise en réseaux des instruments



Merci

- Appareillage

De laboratoire

Spectromètre NIRsystem 6500

à passeur d'échantillons



- automatique
- grande capacité
- 200 / jour

Modifié d'après CIRAD, Montpellier

De laboratoire

Monochromateur NIRSystem à transport



- pour échantillons hétérogènes
- passage manuel

De terrain

SPIR portable



De terrain



De terrain

SPiR couplé GPS



Green de golf

John Shenk (US)



De terrain

SPIR couplé GPS



De terrain

Spectromètre
PIR

GPS

